

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-206644

(43)Date of publication of application : 01.12.1983

(51)Int.Cl. C08L 9/06
C08L 23/14

(21)Application number : 57-088738 (71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1982 (72)Inventor : SHIRAISHI MASAO
NISHITANI YOSHINORI
MIYAZAKI TADAO

(54) ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled novel composition useful as car parts, etc., having relatively low price, improved flexibility, heat distortion resistance and mechanical properties, obtained by blending a hydrogenated derivative of a specific block copolymer, a softener for nonaromatic rubber, a propylene-based copolymer, etc. in a specific ratio.

CONSTITUTION: (A) 100pts.wt. hydrogenated derivative of a block copolymer shown by the formula $A-(B-A)_n$ (A is polymer block of monovinyl-substituted hydrocarbon; B is elastomer polymer of conjugated diene; n is 1W5) is blended with (B) 150W300pts.wt. softener for nonaromatic rubber (preferably naphthene-based, paraffin-based softener), (C) 30W400pts.wt. propylene-based copolymer having 0.883W0.901g/cm³ density of (i) propylene and (ii) 1-olefin (ethylene) other than propylene, and (D) 0W900pts.wt. inorganic filler (e.g., calcium carbonate), to give the desired composition.

USE: Various kinds of electric wire coatings, parts for electrical appliance, industrial parts, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—206644

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 9/06
23/14

識別記号

庁内整理番号
6681—4 J
6609—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ エラストマー状組成物

⑮ 特 願 昭57—88738
⑯ 出 願 昭57(1982)5月27日
⑰ 発 明 者 白石雅夫
四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社樹脂開発研究所内
⑱ 発 明 者 西谷吉憲
四日市市東邦町1番地三菱油化

株式会社樹脂開発研究所内
⑲ 発 明 者 宮崎忠夫
四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社樹脂開発研究所内
⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 厚田桂一郎

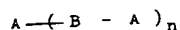
明 細 書

1. 発明の名称

エラストマー状組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 一般式



(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックであり、nは1～5の整数である。)で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体100重量部、

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤150～300重量部、

(c) プロピレンと、プロピレン以外の1-オレフィンの1種または2種以上との共重合体で、密度が0.883～0.901g/cm³のプロピレン系共重合体30～400重量部および

(d) 無機充填剤0～900重量部

からなることを特徴とするエラストマー状組成物。

3. 発明の詳細な説明

(I) 発明の背景

本発明は、比較的安価で、かつ、柔軟性に富み、耐熱変形性および機械的強度にすぐれた、新規な熱可塑性のエラストマー状組成物に関するものである。

近年、ゴム的な材料であつて、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー(以下TPEと略称する)が、自動車部品、家電部品、電線被覆、履物、雑貨等の分野で注目されている。

このようなTPEには、現在、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリスチレン系、ポリ塩化ビニル系等の種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

これらのうちで、スチレン・ブタジエン・ブロックポリマー(SBS)やスチレン・イソプレン・ブロックポリマー(SIS)等のポリスチレン系TPEは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られるTPE組成物は加工性にすぐれている。しかしながら、これ

らのポリマーはその分子内に共役ジエンブロックとして二重結合を有しているため、耐熱老化性（熱安定性）および耐候性に問題がある。

スチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加することによつて熱安定性の向上したエラストマーを得ることができる。このような水素添加されたブロック共重合体の製造は、例えば特公昭42-8704号、特公昭43-6636号、特公昭45-20504号、特公昭48-3555号等の各明細書に記載されている。また、これらの水素添加物を用いたTPE組成物についてもいくつか提案されており、例えば特開昭50-14742号、特開昭52-65551号等の各明細書には水素添加されたスチレン・共役ジエン・ブロック共重合体に炭化水素油および α -オレフィン重合体を配合した組成物が開示されている。

しかしながら、これらのTPE組成物は柔軟性、機械的強度および耐熱変形性の品質バランスでなお十分でなく、特に、軟化剤として配合される炭

化水素油の量は、一般に水素添加誘導体100重量部に対し150重量部以下であつて、それ以上の配合は組成物の柔軟性を増大させるものの機械的強度を大巾に低下させるため、軟化剤の大量配合による経済性が期待できない。

(I) 発明の概要

本発明は、スチレンと共役ジエンのブロック共重合体の水素添加誘導体に特定のプロピレン系共重合体を配合することにより、軟化剤を大量に配合して柔軟性に富むと同時になお耐熱変形性および機械的強度にすぐれている、比較的安価なエラストマー状組成物を提供するものである。

即ち本発明は、

(a) 一般式 $A-(B-A)_n$

(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー状重合体ブロックであり、nは1～5の整数である。) で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体100重量部、

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤150～300重

量部、

(c) プロピレンと、プロピレン以外の1-オレフィンの1種または2種以上との共重合体で、密度が0.883～0.901g/cm³のプロピレン系共重合体30～400重量部および

(d) 無機充填剤0～900重量部

からなることを特徴とするエラストマー状組成物である。

本発明の組成物は、従来よりも大量の軟化剤(b)が配合されており、しかもなお十分な機械的強度および耐熱変形性を保持しているので、すぐれた柔軟性を有する経済的なTPE組成物として、各用途に利用することができる。

(II) 発明の具体的説明

成分(a)

本発明で用いられる成分(a)は、一般式が $A-(B-A)_n$ で表わされるブロック共重合体を水素添加処理して得られる水素添加誘導体であり、上記一般式において、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエ

ラストマー性重合体ブロックであり、nは1～5の整数である。

重合体ブロックAを構成する単量体のモノビニル置換芳香族炭化水素は、好ましくはスチレンであり、 α -メチルスチレン等も用いられる。重合体ブロックBにおける共役ジエン単量体はブタジエンもしくはイソプレンが好ましく、また、両者の混合物でもよい。重合体ブロックBを形成するためにブタジエンが単一の共役ジエン単量体として用いられる場合には、ブロック共重合体が水素添加されて二重結合が飽和された後にエラストマー性を保持しているためには、ポリブタジエンブロックにおけるマイクロ構造中1, 2-マイクロ構造が20～50%となる重合条件を採用することが好ましく、より好ましくは1, 2-マイクロ構造が35～45%のものである。

ブロック共重合体中の重合体ブロックAの重量平均分子量は5000～12500.0、ブロックBは15000～25000.0の範囲にあることが好ましい。また重合体ブロックBの共重合体全体に占める割

合は、少なくとも65重量%である。

これらのブロック共重合体の製造方法としては、数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号明細書に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ型触媒を用い、不活性溶媒中でブロック重合させて得ることができる。

これらのブロック共重合体の水素添加処理は、例えば特公昭42-8704号、特公昭43-6636号あるいは特公昭46-20814号等の各明細書に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加される。この水素添加では、重合体ブロックB中のオレフィン型二重結合の少なくとも50%、好ましくは80%以上が水素添加され、重合体ブロックA中の芳香族性不飽和結合の25%以下が水素添加される。このような水素添加されたブロック共重合体の1つとして、シエル・ケミカル社より「KRATON-G」という商品名で市販されているものがある。

成分(b)

量ポリブタジエン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤の方が良好な結果を与える。

成分(b)の軟化剤の配合量は、成分(a)の100重量部に対して150~300重量部であり、好ましくは150~250重量部である。300重量部を超えた配合は、軟化剤のブリードアウトを生じ易く、最終製品に粘着性を生ずるおそれがあり、機械的性質も低下せしめる。また、150重量部以下の配合は、実用的には差支えないが、経済性の点から不充分である。

成分(c)

本発明においては、成分(c)として特定のプロピレン系共重合体を用いられる。このものは本発明のエラストマー状組成物中でハードセグメントとして働き、組成物の柔軟性(硬度)を調整し、加工性、耐熱変形性および機械的強度を向上せしめる。

本発明で用いられる特定のプロピレン系共重合体は、プロピレンと、プロピレン以外の1-オレフィンの1種または2種以上との共重合体で、そ

本発明で成分(b)として用いられるゴム用軟化剤は、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイルまたはエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者が組合わされた混合物であつて、パラフィン鎖の炭素数が炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系、また、芳香族炭素数が30%より多いものが芳香族系とされる。本発明の成分(b)として用いられる鉱物油系ゴム軟化剤は、上記の区分でナフテン系およびパラフィン系のものが好ましく、芳香族炭素数が30%以上の芳香族系のものは、前記成分(a)との組成において分散性の点で好ましくない。これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動粘度が20~500 cst、流動点が-10~-15℃および引火点が170~300℃を示す。

合成~~→~~軟化剤としては、ポリブテン、低分子

の密度が0.883~0.901 g/cm³のものである。プロピレン以外の1-オレフィンとしては、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1等があげられ、そのうち特にエチレン、ヘキセン-1が好ましいものである。

このようなプロピレン系共重合体は、例えば特願昭55-143899号、特開昭55-165908号、特開昭55-161815号、特開昭55-748号、特開昭54-106597号等の各明細書に記載された方法によつて、高活性化処理された三塩化チタンと有機アルミニウム化合物よりなる立体規則性触媒の存在下に、プロピレンと1-オレフィンとをブロックまたはランダム共重合させることによつて製造することができる。

本発明において成分(c)として用いられる上記プロピレン系共重合体は、その密度が0.883~0.901 g/cm³のものであり、重合条件、共重合形式(ブロックまたはランダムもしくはその組合せ)および1-オレフィン含有量等を選択するこ

とにより、目的の密度のものを得ることができる。共重合体の分子量はMFR (ASTM-D-1238、L条件、230℃) が0.1~50g/10分、好ましくは0.5~30g/10分のものである。

成分(c)として用いられるプロピレン系共重合体の密度が0.901g/cm³を超える場合には、得られる組成物の柔軟性が損われ、引張強度および伸びが著しく低下する。また、0.883g/cm³未満の密度のものをを用いた場合にも機械的強度が低くなり、かつ、耐熱変形性が大巾に悪化する。

成分(c)のプロピレン系共重合体の配合量は、成分(a)の水素添加誘導体100重量部に対し30~400重量部であり、400重量部を超えた配合は、得られる組成物の硬度が高くなりすぎて柔軟性が失われ、ゴムのな感触の製品が得られない。好ましい配合は50~300重量部の範囲である。

成分(d)

本発明の組成物には必要に応じて無機充填剤を配合することができる。この無機充填剤は増量剤として製品コストの低下をはかることができる利

益がある。無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、カーボンブラック、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、硫酸バリウム、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等があり、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーネスブラック等が使用できる。これらの無機充填剤のうち、炭酸カルシウムおよびファーネスブラックは経済的にも有利で好ましいものである。

無機充填剤の配合量は、成分(a)の水素添加誘導体100重量部に対し0~900重量部であり、好ましくは500重量部までである。900重量部を超える配合は、組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなつて柔軟性が失われ、ゴムのな感触の製品が得られなくなる。

複合化

本発明のエラストマー状組成物は前記各成分を複合化することによつて得られ、各成分の配合割合は、得られる組成物の用途に応じて、前記の配合範囲内で選択される。

複合化の手段は、通常の樹脂組成物の製造あるいはゴム組成物の製造に際して用いられる方法が採用でき、基本的には機械的熔融混練であるが、本発明の組成物においては成分(b)の軟化剤の使用量が多いので、成分(a)と成分(b)、場合によつては成分(c)も加えて、予め共通の溶媒、例えばトルエン等に溶解し、その後スチームストリップングにより脱溶媒してクラム化し、得られたクラムを他の成分と機械的熔融混練法により複合化することがより効率的である。機械的熔融混練法としては、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、各種ニーダー等の一般的熔融混練機を用いることができる。

応用および用途

本発明の組成物は、通常の樹脂組成物について行われるように、必要に応じて顔料、熱安定剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えることもできる。

また、本発明組成物は、一般に使用される熱可塑性樹脂成形機で成形することが可能であつて、

射出成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形等の熱可塑性樹脂の成形法が適用可能である。

なお本発明のエラストマー状組成物の使用分野としては、各種電線被覆(絶縁、シース)、家電部品および自動車部品等の工業部品に用いられる。具体的な用途としては、各種ガスケット類、屈曲性チューブ、ホース被覆、ウエザーストリップ、屈曲性バンパー、サイドバンパー、モール、フィラーパネル、ランプハウジング、ワイヤーケーブル被覆、エアークレークホース等がある。

(IV)実施例

以下の実施例および比較例は本発明を具体的に説明するものである。

これらの実施例および比較例において、各種の評価に用いられた試験法は以下のとおりである。

(1) MFR (g/10分)

ASTM-D-1238、L条件、230℃。

(2) 密度 (g/cm³)

JIS-K-6760、密度勾配管法、23℃。

プレスシートを適当な大きさに細断し、105

℃で1.5時間アニールし、常温に冷却して1時間後に測定した。

(3) 硬度 (-)

J I S - K - 6 3 0 1、Aタイプ。

(4) 引張強度 (kg/cm²)

J I S - K - 6 3 0 1、試料は2mm厚のプレスシートを用い、試験片は3号形。

(5) 引張伸度 (%)

J I S - K - 6 3 0 1、試料は2mm厚のプレスシートを用い、試験片は3号形。

(6) 加熱加圧変形率 (%)

130℃の加熱シリコンオイル中に試料 (1cm×1cm×2mm厚) を取付け、3kgの荷重をかけて1時間放置した後、荷重をはずし、10分後の試料の厚さを測定し、初めの厚さよりの変化率を求める。

(7) 評価用プレス成形条件

200℃の温度で10kg/cm²の圧力で7分、次いで100kg/cm²の圧力で3分プレスし、150kg/cm²の圧で2分間水冷する。但し、密度測定用

の試料作成のプレス温度は230℃とする。

また、実施例および比較例で用いられた各成分は次のとおりである。

(1) 成分 (a)

シェルケミカル社製 K R A T O N - G 1651
(Brookfield 粘度: 20重量%トルエン溶液、2000cps、77°F)

(2) 成分 (b)

出光興産社製ダイアナプロセスオイルPW-90
(パラフィン系、動粘度: 95.54cst (40℃)
; 11.25cst (100℃)、平均分子重: 539、
環分析: C_N=29.0% ; C_P=71.0%)

(3) 成分 (c)

第1表に示す各種の重合体が用いられる。その大部分は市販されているものであるが、PP-4およびPP-10は以下の方法で試作されたものである。

PP-4の製造

内容積150Lの攪拌式重合反応器内をプロピレンで十分置換した後、n-ヘプタン45L、三

塩化チタン (丸紅・ソルベイ化学社製TAU触媒) 3.9gおよびジエチルアルミニウムクロリド19.5gを仕込んだ。50℃に昇温し、プロピレン圧を2.0kg/cm²に保つて、20分間プロピレンの単独重合を行つた。次いで温度を60℃に上げ、プロピレンおよびヘキセン-1を、それぞれ3.5kg/時および7.8L/時の速度で2.75時間にわたって供給した。次いでヘキセン-1の供給を停止し、プロピレンのみを3.5kg/時の速度で0.75時間にわたって供給した。その後プロピレンの供給も停止し、反応器内の未反応モノマーによる重合を2時間続行した。なお、全重合時間中、反応器内の気相部における水素濃度を1.0容量%に維持するように水素を供給した。得られた重合体をアルコールによつて精製した後乾燥した。この重合体はプロピレン・ヘキセン-1共重合体で、ヘキセン-1の含有量は11.5重量%、密度0.885g/cm³、MPR0.5g/10分であつた。

PP-10の製造

内容積10Lの攪拌式重合反応器内をプロピレ

第1表

	タレード名	共重合体タイプ	密度 g/cm ³	MPR g/10分
PP-1	三菱油化ノルブレンBC8D	プロピレン・ヘキセン	0.900	1.2
PP-2	" SP-X 9800	プロピレン・ヘキセン	0.892	1.5
PP-3	" " 4400	プロピレン・ヘキセン ・ブチレン	0.898	5.0
PP-4	三菱油化試作品	プロピレン・ヘキセン-1	0.885	0.5
PP-5	" ノルブレンPX4A	プロピレン・ヘキセン	0.898	6.0
PP-6	" " PU-4	プロピレン・ヘキセン	0.897	5.5
PP-7	" " MA4	プロピレン (単独)	0.905	5.0
PP-8	" " BC8	プロピレン・ヘキセン	0.905	1.8
PP-9	" " PW-3	プロピレン・ヘキセン	0.902	9.0
PP-10	三菱油化試作品	プロピレン・ヘキセン	0.882	1.6

ンで十分置換したのち、重合溶媒として α -ヘプタン3.5Lを入れた。器内温度を20℃に保ち、触媒としてジエチルアルミニウムクロライド(D E A C) 1.2gおよび三塩化チタン(丸紅・ソルベイ化学社製THB-19) 0.4gを加えた。続いてプロピレンと水素をそれぞれ360g/時および4.5L(STP換算)/時の速度で供給を開始すると同時に器内温度を60℃に速やかに昇温した。プロピレンの総供給量が390gに達したところで両者の供給を停止し、器内圧力が2.0kg/cd(ゲージ圧)に低下するまで器内に残存しているプロピレンを反応させた。ここで、器内の未反応ガスを器内圧が0.4kg/cd(ゲージ圧)になるまで放出した。次いで器内温度を65℃に設定し、エチレン、プロピレンをそれぞれ60g/時、36g/時の速度で3時間30分にわたって供給した。この間、反応器内の温度は65℃に保ち水素は供給しなかつた。得られたブロック共重合体をアルコールによつて精製し、乾燥後、製品とした。この重合体はプロピレン・エチレン共重合体であり、

エチレン含量22重量%、密度0.882g/cm³、MFR 1.6g/10分であつた。

(4) 成分(d)

高級脂肪酸エステルで表面処理された、平均粒径2.5ミクロンの炭酸カルシウム。

実施例1

前記成分(a)としてKRATON-G 1651の100重量部と、成分(b)として出光PW-90の230重量部を1000重量部のトルエンに溶解し、これをスチームによりストリップングして成分(a)と成分(b)とよりなるクラムを得た。得られたクラムと成分(c)として第1表のPP-1の110重量部とをバンバリーミキサーを用いて170℃で80r.p.m.で10分間混練して組成物を得た。この組成物をプレス成形加工してプレス成形板を得、その品質を評価した。評価結果は第2表に示す。

実施例2～8および比較例1～6

実施例1と同様の操作で、第2表に示す配合によつて各種の組成物を作り、評価した。評価の結果は実施例1の結果と共に第2表に示す。

第2表

配合および品質		実 施 例						比 較 例				実 施 例		比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	7	8	5	6
配 合 (重 量 部)	成分(a)	KRATON-G 1651	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	成分(b)	出光 PW-90	230	230	230	230	230	230	230	230	230	150	180	230	320
	成分(c)	PP-1	110												
		PP-2		110								85	70	25	420
		PP-3			110										
		PP-4				110									
		PP-5					110								
		PP-6						110							
		PP-7							110						
		PP-8								110					
		PP-9									110				
		PP-10										110			
	成分(d)	炭酸カルシウム											350		
品 質	硬 度 (JIS-A)		59	50	65	57	67	65	80	73	76	45	60	60	85
	引張強度	kg/cm ²	70	65	60	110	55	65	30	40	30	25	130	60	100
	引張伸度	%	790	750	700	800	650	750	220	450	200	600	700	650	950
	加熱加圧 変形率	%	—	18	—	14	—	13	—	12	—	28	—	—	—
	そ の 他		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	成形品表面 ベタつきあり

第2表に示された結果より明らかなように、本発明による組成物は、その硬度が80以下の柔軟性を有すると共に、引張強度および引張伸度において品質バランスのすぐれたエラストマー状組成物である。

代理人 弁理士 厚田 桂一郎